

15 N 11  
(20 C 01)

特 許 庁  
特 許 公 報

特許出願公告  
昭37-953

公告 昭 37.4.26 出願 昭 34.8.7

特願 昭 34-25285

発 明 者 ケンス、メーランド、  
テイラー

アメリカ合衆国ニューヨーク州ナイヤ  
ガラ郡レヴィストン、リヴァー、ロード  
1045

出 願 人 ザ、カーボランダム、  
カンパニー

アメリカ合衆国ニューヨーク州ナイヤ  
ガラ郡ナイヤガラ、フォールス、パッ  
プロウ、アベニュー

代理人 弁護士 エルマー、イー、ウェ  
ルティ

(全5頁)

緻密炭化ケイ素製品の製造法

発明の詳細なる説明

本発明は炭化ケイ素製品の製造法に関するものである。さらに詳しく言えば本発明は、製品が冷間モールド成形によつて成形されるが単に加熱圧縮することのみによつて通常得られるものに匹敵する密度を持つ処の、実質上炭化ケイ素から成る緻密な炭化ケイ素製品の製造法に関するものである。

炭化ケイ素が工業材料として利用し得るようになって以来、炭化ケイ素をモールド成形して事実上全部が炭化ケイ素から成る極めて高密度の物体即ち成形物を造ることが試みられて来た。炭化ケイ素は熱または圧力または両者の印加の下で軟化しないから、加熱圧縮によるような通常の高密度を得る方法は炭化ケイ素から製品を造る際には工業的に見て特に有効では無かつた。その上、例えば長い細管の形やその他の複雑な形をした製品のようなある種の成形物を加熱圧縮法によつて造ることは極めて困難であり、多くの場合には不可能である。高密度炭化ケイ素製品を造る他の試みもなされたが不成功に終つた。例えば、埋込んである混合物が蒸発せしめられ炭化ケイ素の構造に渗透し孔の内部に追加の炭化ケイ素を生成するであろうという期待を持つて、普通の炭化ケイ素炉の中でコークスと砂の混合物の内部に炭化ケイ素のモールド成形物を埋込むことによつて緻密な炭化ケイ素製品を造ることが試みられた。これ等の努力は、許容し得る結果が得られるかどうかという立場から見て実用的なものとは認められなかつた。工業的には都合良く満足すべきものと認められなかつた他の方法は、炭化ケイ素と炭素の混合物から物体をモールド成形し、従つてそれをケイ素の存在の下に加熱して物体中に含まれる炭素を炭化ケイ素に変換することであつた。使用される特定

の方法の如何を問わず、事実上全部が炭化ケイ素から成る極めて緻密な炭化ケイ素物体を製造する実用的な方法に対する要求が長い間続いて来ている。

それゆゑ、非常に高密度の炭化ケイ素物体を製造する実用的な方法を提供することが本発明の一つの目的である。

高密度の物体が加熱圧縮操作に頼らずして得られる処の実質上炭化ケイ素から成る高密度炭化ケイ素物体の製造法を提供することも本発明の一つの目的である。

事実上全部が炭化ケイ素から成り従来加熱圧縮によつてのみ得ることが出来ると考えられていた密度に匹敵する非常に高い密度を持つ緻密炭化ケイ素製品が、所望の形の結合された即ち再結晶された多孔性炭化ケイ素物体構造を造り、続いてその物体の孔を炭素化し得る物質で含浸して同物質を炭素化するか、またはその他の方法で多孔性物体の孔を沈着炭素で充填し、それからケイ素の存在の下に炭素を含浸された物体を加熱してケイ素を渗透せしめ物体の孔の内部の炭素と反応せしめて追加の炭化ケイ素を生成することによつて造ることが出来るという事を本発明者は発見した。物体は、このようにして生成された炭化ケイ素を六方晶系の結晶構造に成長させるために充分な長さの時間にわたつて2100乃至2300°C位の高温に保たれることが望ましい。必要ならば、生成物体をフッ化水素酸および硝酸の混合物で浸出するか、または残留ケイ素の大部分を蒸発させるに充分な高温に製品を保つことによつて、ある内方の閉鎖した孔の中に捕捉即ち吸蔵されたもの以外の、製品の孔の中に見出される如何なる少量の残留遊離ケイ素も除去することが出来る。通常はこのような1回の含浸で大抵の目的には充分な程に高い密

## (2)

特公 昭 37-953

度の製品が得られることが解つたが、必要ならばさらに完成物体の密度を増大するために含浸処理全体を繰返すことが出来る。

製品の基礎物体構造として使用されるべき多孔性炭化ケイ素物体構造は、所望の任意の粒子寸法または粒子寸法の組合せからなる炭化ケイ素を少量の一時的結合剤と一緒に使用する普通のモールド成形処理の任意のものによつて造ることが出来る。本発明の方法は、商品として緑色級の炭化ケイ素として知られているような比較的高純度の炭化ケイ素を使用することは望ましいけれども、何等特定の等級または特定の種類の炭化ケイ素を使用することを必要としない。炭化ケイ素および一時的結合剤から成る原料混合物は高压で圧縮されたり押出されたり、その他適当な方法で成形されて所望の成形物にされ乾燥され、加熱されて一時的結合剤を除去し、所望の形状の結合された即ち再結晶された多孔性炭化ケイ素物体構造を生成する。例えば、本発明の実施の際に使用するのに適する非常に満足すべき多孔性炭化ケイ素物体構造は、冷間圧縮し、続いて乾燥し、約2300°Cで加熱して一時的結合剤を駆逐し炭化ケイ素を再結晶させることによつて得られる。このような物体は25乃至30%の近傍の多孔度を持つ。2300°C附近の加熱の結果として炭化ケイ素が再結晶作用により一体に保持される多孔性物体を生ずるが、多孔性炭化ケイ素物体構造を生成するために再結晶温度を使用するという事は必須要件ではない。モールド成形物は再結晶が起る温度より低い温度で加熱することによつて結合されて多孔性構造になることも可能であり、その結果生ずる結合された成形物は本発明に従つて製品を造る際に使用されて満足すべき結果を得る。

本発明を実施するための多孔性炭化ケイ素物体構造はまた、炭化ケイ素と元素状ケイ素との混合物から初期多孔性物体を形成し、モールド成形された製品を1350°C附近の温度で炭素質雰囲気中で加熱し、ケイ素を炭化ケイ素に変換することによつても造ることが出来る。その結果生ずる多孔性の結合された炭化ケイ素成形物はそれから以下に説明するように炭素で含浸されケイ素化される。

取扱上の強度が一層強くかつ孔からの一時的結合剤の揮発部分が除去されるために多孔性構造を含浸することが遙かに容易になるという利点があるので、望ましい方法としてはモールド成形された炭化ケイ素成形物をその孔に炭素を充填する前に加熱するが、初期加熱段階の前に製品物体中に

炭素を導入することも可能である。

事実上全部が炭化ケイ素から成る多孔性物体構造を得たならば、本方法の第二の段階は多孔性炭化ケイ素物体構造の孔を炭素で充填することである。これは通常は、炭素化し得る有機材料で物体を飽和することによつて行われ、その有機材料はそれから化学的または熱的に炭素化されて、炭化ケイ素構造の孔の内部に炭素の充填を生ずる。多孔性の炭化ケイ素物体の孔を炭素で充填する非常に満足すべき方法の一つは、その物体の孔を例えばフルフラールまたはフルリル・アルコールまたは両者のようなフルリル化合物で充填し、それからその処理された物体を塩酸その他の鉱酸の蒸気に曝して、フルリル化合物の化学的炭素化作用によつて物体内に炭素を沈着させる方法である。多孔性炭化ケイ素物体構造中に炭素化し得る物質を導入する他の一つの方法は、液状フェノール・フォルムアルデヒド樹脂縮合生成物のような有機性樹脂化合物で多孔性物体を処理し、それからその処理された物体を加熱して樹脂材料を熱的に分解して炭素化し、かくして孔に炭素を充填する方法である。物体の孔の中に炭素を沈着させる第三の別の方法は、メタンまたはアセチレンのような炭素質気体の中で、その気体が分解して孔の内部に炭素を沈着するような温度に物体を加熱することによる方法である。所望の量の内部空隙炭素の沈着は、後に行われるケイ素化段階の前に多孔性物体を1回またはそれ以上重ねて処理することによつて行われる。最終製品の高密度に関して最適の結果は、後にケイ素の存在の下に加熱された時に物体構造の孔の内部に生成される炭化ケイ素が事実上内部空隙を充填する程の充分な炭素が孔の中に導入される時に得られる。言いかえればケイ素化前の炭素は、ケイ素化段階の間でケイ素が物体中に浸透出来ない程に最初の炭化ケイ素物体の孔を充填してはならない。

本方法の第三の段階は多孔性炭化ケイ素物体構造中に沈着された内部空隙炭素を追加の炭化ケイ素に変換することである。これは含浸された成形物を、元素状ケイ素が分解して元素状ケイ素を出す窒化ケイ素のような元素状ケイ素源の存在の下に約2000°Cという高温に加熱することによつて行われ、その時ケイ素は物体の中に浸透し、物体の孔の内部の炭素と反応して炭化ケイ素を生成するこの浸透および反応は比較的短い時間の間に生ぜしめることが可能であり、その場合にはこのようにして製品の孔の内部に生成された炭化ケイ素は

(3)

特公 昭 37-953

等軸晶系の結晶構造を持つているが、多くの目的に適する極めて高密度の製品を造る際の最良の結果は、内部空隙の炭化ケイ素が生成された後それを六方晶系の結晶構造を持つ炭化ケイ素に変換させるために充分な長さの時間にわたつて、2100乃至2300°C位の高温に製品を維持することによつて得られる。製品を継続的に高温に保持することはまた、さらに再結晶を越して新しく生成された炭化ケイ素が物体構造の最初の炭化ケイ素と一層良く結合することも助ける。追加のある時間の間このような高温に製品を維持することはさらに、製品の内部または製品上の過剰のケイ素を蒸発して除く作用もなす。しかしながら、閉鎖した孔の中に捕そくされたもの以外の残留遊離ケイ素の大部分は、その他の方法を用い、加熱された製品をフッ化水素酸と硝酸の混合物で浸出することによつて除去される。その結果生成した製品が充分な高密度を持っていない場合には、最初のケイ素化操作に続いてさらに密度を増大するために含浸処理が繰返される。

以下の特定の実施例はさらに本発明が実施される正確な方法を例示する役をなす。

#### 実施例 1

以下に示される混合物および処理法は、特に非常に高純度のケイ素を溶融するために適する緻密な炭化ケイ素ルツボを造る際に使用された。

	重量分
炭化ケイ素 100グリット・メツシユ大	55
" 220 "	15
" 3F "	15
" 1000 "	15
フェノール樹脂一時的結合剤	2
松根油	10

上記の混合物は毎平方吋5000—10000 lbの圧力で冷間圧縮されて、高さ約2 in、直径1 1/8 in、壁の厚み約1/16 inの小型ルツボの形に成形された。モールド成形された製品は一時的結合剤の揮発成分を除去するために窯で乾燥され、残余の揮発性一時的結合剤を駆逐し炭化ケイ素は再結晶させるために通常の雰囲気の高周波炉の中で2300°Cの温度で加熱された。その結果生ずる多孔性の再結晶された炭化ケイ素成形物は25~30%の多孔度を持つ。

その結果生じた多孔性炭化ケイ素物体構造はそれからフルフラールまたはフルフリル・アルコールの中に浸され、飽和された物体はフルフラールまたはフルフリル・アルコールを炭素化するため

に塩化水素蒸気に曝され、その後製品は残留揮発性物質を除去するために窯の中で乾燥される。フルフリル化合物による含浸と炭素化は、必要とする量の炭素が多孔性構造の中に沈着されるまで繰返すことが出来る。

かようにして調整された物体はそれから、ケイ素の存在の下で誘導電気炉中の黒鉛ルツボの中で約2100乃至2300°Cまで加熱され、そのケイ素は多孔性物体の孔に滲透し、その孔の中に含まれる炭素と反応して多孔性炭化ケイ素物体構造の孔の中に追加の炭化ケイ素を生成する。その製品は、製品の孔の内部に生成された炭化ケイ素が六方晶系結晶構造の炭化ケイ素に変換しかつ残留未反応ケイ素を駆逐する時間を与えるために約2時間の間、2300°Cまたはそれ以上に維持される。残留ケイ素の大部分はまた、製品を硝酸およびフッ化水素酸の混合物で浸出することによつても除くことが出来る。

上述の処理に従つて造られた小型炭化ケイ素ルツボは、それ自体再結晶作用によつて結合された事実上全部を占める炭化ケイ素と、通常5%以上にはならない少量の残留ケイ素とから成つている最終製品は3.00という高度の密度を持ち、時には3.05程にも高くなることさえある。

#### 実施例 II

実施例 I において使用されたと同一の混合物を使用し、実施例 I に記載されたと同一の方法により冷間圧縮し再結晶させることによつて再結晶炭化ケイ素を生成し、その結果生ずる多孔性の再結晶された炭化ケイ素物体が、#8121 液状フェノール樹脂という名で知られ米国ニューヨーク州ナイヤガラ・フォールズのヴァーカム・ケミカル・コーポレーションにより発売されているような液状フェノール・フォルムアルデヒド縮合生成物樹脂でその物体を含浸することによつて炭素を充填される。含浸された物体は樹脂を炭素化して物体の孔の内部に炭素を沈着するために800°Cという温度まで加熱される。その結果生ずる処の炭素を充填された炭化ケイ素物体構造は、それからケイ素の存在の下に加熱され、さらに上記実施例 I に記載された処理法に従つて処理される。その結果生ずるルツボその他の成形物は、炭素の充填が発煙鉍酸によるフルフラールの化学的炭素化によつて行われた実施例 I に従つて製造された製品に対して示されたものと同一の高密度および不透透性という物理的特性を持つている。ここに説明された型の緻密炭化ケイ素物体は、高純度ケイ素等を溶

(4)

特公 昭 37-953

融するのに適する小型ルツボの製造に使用するために適するだけでなく、多くの目的にも有用である。この材料に対するその他の用途の中には、浸食またはその両者に対する高度の抵抗性が必要とされる砂吹き用ノズルその他の応用や、加熱素子や、乳棒、乳パチのような耐磨耗材料や、ロケット・ノズルや、燃焼室内張材などが含まれる。

以上本発明を詳細に説明したが、本発明の範囲は以下の特許請求の範囲の項の記載により特定されるべきである。

#### 特 許 請 求 の 範 囲

実質上炭化ケイ素から成る多孔性物体を造り、前記物体を炭素で含浸し、それからケイ素の存在の下に炭素を充填された物体を加熱してケイ素物体に滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成することから成る処の緻密炭化ケイ素製品の製造法。

#### 附 記

- 1 炭化ケイ素から成る所望の形の物体を成形し炭化ケイ素を一体に結合して所望の形多孔性炭化ケイ素物体を造るために前記物体を加熱し前記物体の孔に炭素を充填し、炭素を充填された炭化ケイ素物体をケイ素と接触して加熱してケイ素を滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成することから成る処の緻密炭化ケイ素製品の製造法。
- 2 事実上全部が炭化ケイ素から成る多孔性の結合された物体を形成し、前記物体を炭素で反浸し、それからケイ素の存在の下に前記物体を加熱してケイ素を物体に滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成することから成る処の緻密炭化ケイ素製品の製造法。
- 3 事実上全部が炭化ケイ素から成る物体を成形し、炭化ケイ素を再結晶させて多孔性再結晶炭化ケイ素物体を造るために前記物体を加熱し、前記物体を炭素で含浸し、それからケイ素の存在の下に前記物体を加熱してケイ素を物体に滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成することから成る処の緻密炭化ケイ素製品の製造法。
- 4 多孔性の結合された炭化ケイ素物体を成形し前記物体の孔に炭素化し得る物質を充填し、前記孔の中の物質を炭素化して孔の内部に炭素の沈着を生ぜしめ、それからケイ素の存在の下に物体を加熱してケイ素を多孔性物体に滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成することから成る処の事実上全部が炭化ケイ素から成り3.00の近傍の密度を持つ緻密炭化ケイ素製品の製造法。
- 5 多孔性の結合された炭化ケイ素物体を成形し前記物体の孔に炭素化し得る樹脂を充填し、前記孔の中の樹脂を炭素化して孔の内部に炭素の沈着を生ぜしめ、それからケイ素の存在の下に物体を加熱してケイ素を多孔性物体に滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成することから成る処の事実上全部が炭化ケイ素から成り3.00の近傍の密度を持つ緻密炭化ケイ素製品の製造法。
- 6 多孔性の結合された炭化ケイ素物体を成形し前記物体の孔にフルフラール、フルフリル・アルコールおよびそれらの混合物から成る群の中から選ばれたフルフリル化合物を充填し、処理された物体を鉍酸蒸気に曝してフルフリル化合物を炭素化し前記物体の内部に炭素を沈着せしめ、それからケイ素の存在の下に物体を加熱してケイ素を多孔性物体に滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成することから成る処の、事実上全部が炭化ケイ素から成り3.00の近傍の密度を持つ緻密炭化ケイ素製品の製造法。
- 7 多孔性の結合された炭化ケイ素物体を成形し前記物体の孔に炭素化し得る物質を充填し、前記孔の中の物質を炭素化して孔の内部に炭素の沈着を生じしめ、それからケイ素の存在の下に物体を加熱してケイ素を多孔性物体に滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成し、生成された炭化ケイ素を六方晶系結晶構造に転移せしめるに充分な時間の間物体を約2100乃至2300°Cの温度に維持することから成る処の事実上全部が炭化ケイ素から成り3.00の近傍の密度を持つ緻密炭化ケイ素製品の製造法。
- 8 多孔性の結合された炭化ケイ素物体を成形し前記物体の孔にフルフラール、フルフリル・アルコールおよびそれらの混合物から成る群の中から選ばれたフルフリル化合物を充填し、処理された物体を鉍酸蒸気に曝してフルフリル化合物を化学的に炭素化して前記物体内に炭素を沈着せしめ、それからケイ素の存在の下に物体を加熱してケイ素を多孔性物体に滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成しそのようにして生成された炭化ケイ素を六方晶系結晶構造に転移せしめるに充分な時間の間物体を約2100乃至2300°Cの温度に維持することから成る処の、事実上全部が炭化ケイ素から成り

(5)

特公 昭 37-953

3.00の近傍の密度を持つ緻密炭化ケイ素製品の製造法。

- 9 多孔性の結合された炭化ケイ素物体を成形し前記物体の孔に炭素化し得る物質を充填し、前記孔の中の物質を炭素化して孔の内部に炭素の沈着を生ぜしめ、それからケイ素の存在の下に物体を加熱してケイ素を多孔性物体に滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成し、そのようにして生成された炭化ケイ素を六方晶系結晶構造に転移せしめるに充分な時間の間物体を約2100乃至2300°Cの温度に維持しその結果生ずる製品をフッ化水素酸および硝酸の混合物で浸出することによつて残留遊離ケイ素を除去することから成る処の事実上全部が炭化ケイ素から成り3.00の近傍の密度を持つ緻密炭化ケイ素製品の製造法。
- 10 多孔性の結合された炭化ケイ素物体を成形し前記物体の孔に炭素化し得る物質を充填し、前

記孔の中の物質を炭素化して孔の内部に炭素の沈着を生ぜしめ、それからケイ素の存在の下に物体を加熱してケイ素を多孔性物体に滲透せしめ、孔の中の炭素と反応せしめて炭化ケイ素を生成し、そのようにして生成された炭化ケイ素を六方晶系結晶構造に転移せしめるに充分な時間の間物体を約2100乃至2300°Cの温度に維持し残留遊離ケイ素を駆逐することから成る処の事実上全部が炭化ケイ素から成り3.00の近傍の密度を持つ緻密炭化ケイ素製品の製造法。

- 11 最終含浸操作が複数の別々の含浸操作によつて行われる処の、附記第1項記載の緻密炭化ケイ素製品の製造法。
- 12 多孔性炭化ケイ素物体の内部に沈着される炭素の量が、炭化ケイ素に変換された時に前記物体の孔を事実上充填するに充分な量である処の、附記第1項記載の緻密炭化ケイ素製品の製造法。